

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication 53-136520
number :
(43)Date of 29.11.1978
publication of
application :

(51)Int.Cl. A01N 9/22

// C02B 3/10

(21)Application 52-049523
number :
(22)Date of 28.04.1977
filing :

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(72)Inventor : TANIGUCHI TOKUYUKI
MORI TOSHIKI
OOTA MASANORI
NAGAMORI SHIGERU
FUJIMOTO TATSUO

(54) RAPIDLY DISINTEGRATABLE TABLET FOR FUNGICIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fungicidal tablet which rapidly disintegrates in water, containing anhydrous sodium salt of dichloroisocyanuric acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—136520

⑫Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和53年(1978)11月29日
A 01 N 9/22 // 30 F 371.223 7435—49
C 02 B 3/10 30 F 91 6712—49 発明の数 1
91 C 43 6401—26 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮迅速崩壊性殺菌用錠剤

⑯特 願 昭52—49523
⑰出 願 昭52(1977)4月28日
⑱発 明 者 谷口徳之
船橋市坪井町722番地 日産化学工業株式会社中央研究所内
同 森俊樹
船橋市坪井町722番地 日産化学工業株式会社中央研究所内
同 太田正典
船橋市坪井町722番地 日産化学工業株式会社中央研究所内

学工業株式会社中央研究所内
⑲発 明 者 永森茂
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地 日産化学工業株式会社内
同 藤本達雄
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地 日産化学工業株式会社内
⑳出 願 人 日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

明 細 書

1. 発明の名称

迅速崩壊性殺菌用錠剤

2. 特許請求の範囲

二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含むことを特徴とする水中で迅速崩壊性を示す殺菌用錠剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、塩素化イソシアヌール酸系の化合物を含む殺菌用錠剤の改良に係わり、特に水中に投入した際迅速に崩壊して、優れた分散・殺菌性を示す錠剤を提供せんとするものである。

従来より、塩素化イソシアヌール酸系化合物としては、二塩素化イソシアヌール酸、その金属塩及び三塩素化イソシアヌール酸等が知られ、これらの化合物は水中において加水分解を受けて、次亜塩素酸等が生成されるために殺菌剤、消毒剤等として使用されていた

が、これら塩素化イソシアヌール酸系化合物は、水中において異なった性質を示し、それぞれ異なった用途適性を有するものである。例えば、三塩素化イソシアヌール酸は常温で水中溶解度が1%程度であり、溶解速度及び有効塩素放出速度が小さいので徐効型持続性殺菌剤として用いられ、また、二塩素化イソシアヌールのナトリウム塩は有効塩素含有率が小さいが、常温で水中溶解度が約25%であり、溶解速度及び有効塩素放出速度が大きいため迅速型非持続性殺菌剤として用いられ、三塩素化イソシアヌール酸と二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の混合物は、その組成比率に対応した中間型の持続性殺菌剤として用いられている。これら塩素化イソシアヌール酸系化合物を含む殺菌剤は、使用する際その使用方法及び取扱い方法に注意を要することが多く、そのため使用方法に関する提案も幾つかなされている。例えば、粉状品においては、少量の水に溶解させた溶液を

水面に向けて撒布する方法、吸扱いを使ならしめるために顆粒状品となし用具を使用して水面に向けて撒布する方法、或は更に錠剤品となし水面に向けて放投する方法等があるがこれらの方法はいずれも実用上好ましくない欠点を伴うものであった。即ち、粉状品を用いる方法においては、少量の水に溶かしてから撒布するという煩わしい作業を必発とし顆粒品を撒布する方法においても尚撒布の際に煩わしい面があり、また、錠剤を放投する方法においては、錠剤が沈降し、崩壊しないままプール底面に長時間接触し、プール底面のプラスチックライニング材に劣化・損傷をもたらしたり、殺菌剤の分散が良好でないために所期の殺菌効果が十分に達成されない等の問題点を有するものであった。

本発明者らは、かかる従来法における問題点を解消すべく種々検討を重ね、前記錠剤放投法において、用いる錠剤を水中で迅速に崩壊させる技術に関し鋭意研究した結果、二塩

素化イソシアヌール酸のナトリウム塩には無水物、1水和物及び2水和物が存在し、この無水物のみが常温の水中において水和反応し1水和物又は2水和物になり、その際急激な体積膨張を伴ない、この無水物を含む錠剤は水中において吸水し錠剤を崩壊に至らしめる作用をすることを見出し本発明を完成した。

本発明は、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含むことを特徴とする水中で迅速崩壊性を示す殺菌用錠剤であり、本発明の目的は、簡便に使用することができしかも水槽のプラスチックライニング材に劣化・損傷を与えない殺菌剤を得ることにある。更に、水中で迅速崩壊性を示し分散・殺菌効果の優れる殺菌用錠剤を得ることにある。本発明において、水中での錠剤の崩壊速度は、錠剤が水中に浸漬されたときから、水中で錠剤の形がくずれ粉粒状に分解するに至るまでの時間で表わされ、この時間が短い程崩壊速度は大きい。その時間を適確に測定するには

網目の大きさが縦・横各10mmである金網上に錠剤をのせ、そのまま常温の水中に静かに浸漬し、静止状態に保ったとき錠剤の崩壊塊が全量網目を通して落下するまでの時間を測定することにより行なわれる。網目を通して落下した崩壊塊は水を内容させた容器底面に沈降する間又は到達と同時に更に粉々に破砕されるので、上記崩壊テストにおける測定時間は、錠剤を実用した際錠剤が崩壊する時間と殆んど一致し、また、上記テストにおける粉々の破砕粒は、水の流動に対応して極めて良好な分散移動性を示すので、錠剤の迅速崩壊性の尺度として極めて適当なるものである。本発明において錠剤の迅速崩壊性とは、上記テスト法に従ったとき数分以内の崩壊時間を示すことを言うが、この崩壊時間は錠剤中の二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物の含有率に相関するので、崩壊時間が数分以上約60分程度である錠剤も提供することは勿論容易である。

本発明の殺菌用錠剤は、殺菌に対する有効塩素の含有率が高い三塩素化イソシアヌール酸、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等金属塩を主成分として含み、その他に必要に応じ補助成分を含むが、更に、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を必ず含むものである。補助成分としては、離型剤、例えば、ステアリン酸のナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等金属塩、増量剤、例えば、硫酸ナトリウム、硼酸等の他上記主成分中の塩素に対し非反応性を示し中性又は弱酸性を示す物質等が挙げられる。本発明の錠剤は上記主成分、補助成分及び二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物又は水和物を均一に混合した混合物から、通常の打錠機を使用して300～400g程度の打錠圧下に成形するか、又は更にこのものを乾燥脱水することにより得られるものであり、錠剤の形状には制限はなく打錠時及び実用上の不都合

を生じない限り任意の形状でよい。通常、遊泳用プール水の殺菌には、例えば、径約35mm、高さ約18mmの円筒形のものが使用される。

本発明の錠剤に用いられる上記原料成分の性状としては、粉状、顆粒状いずれでもよくまた若干破壊したものも用いられる。本発明の錠剤は、その中に二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含むことが特徴であり、打錠前に原料成分中にこの無水物を含ませた混合物から打錠によって容易に造ることができるが、また別法としては、打錠前に原料成分中に二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物又は2水和物を含ませた混合物から打錠によって錠剤となし、然る後強制乾燥脱水することによって、錠剤中に二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含ませた錠剤を造ることもできる。二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の2水和物が同1水和物になる脱水反応温度は

常圧下約52℃以上であり、また二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物が同無水物になる脱水反応温度は常圧下約85℃以上であるので、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物又は2水和物を原料成分に含ませた混合物を打錠して得られた錠剤からは、通常例えば、10mm径の減圧下90℃で約2時間以内乾燥脱水することにより、容易に本発明の錠剤を得ることができる。

本発明の錠剤は、通常、例えば、前記主成分を約60～90%、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物又は水和物を約5～40%、前記離型剤を0.3～1%程度、前記増量剤を約30%以下、また、必要に応じ結合剤等を数%以下混合した混合物から打錠により、又は更にこのものを乾燥脱水することにより、1.6～1.8程度の比重を有するものとして得られる。前記せる如く、水中での錠剤の崩壊時間は、錠剤中の主成分の組成

比率及び二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物の含有率にも依存し、例えば主成分が、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物のみであり、多量の増量剤を含ませないで迅速崩壊性を示す錠剤を得るには、錠剤中にこの無水物を約30%以上含ませねばならない。しかし、この無水物の含有率を、例えば50%以上に高めても水中での崩壊時間は著るしくは短縮されないもので、実用的含有率としては約30～40%程度が好ましい。勿論、水中での崩壊時間として30～60分或いはそれ以上にも長時間で差支えないときは、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物は、30%以下所望の崩壊時間に対応する含有率となるように錠剤中に含ませればよい。また、主成分が三塩素化イソシアヌール酸のみであり、増量剤の含有量も少ないときは、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物は約1%以上含ませる必要がある。主成分が三塩素化イ

ソシアヌール酸と二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物であるときは、その組成比率の相違によって、錠剤に迅速崩壊性をもたらしに要する二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物の含有量は異なり、例えば、三塩素化イソシアヌール酸：二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物の重量比が約5：1、約0.8：1、約0.4：1のときは、迅速崩壊性をもたらしに要する二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物含有量はそれぞれ約5%、約9%、約32%である。しかし、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を全く含まない錠剤は水中で迅速崩壊性を示さず、通常、崩壊が遅いものでも数時間以上にもわたって錠剤の形態を保ち、殺菌剤成分の分散性は極めて低く、充分量の殺菌剤を用いているにも拘らず、速やか、かつ十分な殺菌効果が要されない。前記せる如く、速効型の殺菌用錠剤は、錠剤中の二塩素化イソシアヌール

酸のナトリウム塩の含有率を高めることによつて得られ、用いるナトリウム塩としては2水和物、1水和物、無水物のいずれでもよいが、製品コスト上は無水物が最も高いので、実用面からは目標とする水中崩壊時間を示す限り無水物含有率は小さい方が好ましい。速効型殺菌用殺菌剤としては、その主成分が二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩のみであるものも用いられるが、殺菌に対する有効塩素含有率を高めるには、三塩素化イソシアヌール酸を併用するのが好ましい。また徐効型持続性殺菌用殺菌剤としては、その主成分が三塩素化イソシアヌール酸であつて、これと殺菌剤中約1%以上の含有率となる量の二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物とからなるものが用いられる。中間型持続性の殺菌剤の例としては、三塩素化イソシアヌール酸70%、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物10%及び同無水物20%を含ませることにより得られる。従来

二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物は殺菌剤に崩壊性をもたす以外に、殺菌剤としても作用することは勿論であり、このものを含ませた本発明の殺菌剤は、有効塩素含有率が高く極めて効果のよい殺菌用殺菌剤である。本発明の殺菌剤は、前記主成分、補助成分、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物又は水和物等を均一に、例えば、ブレンダー等により混合した後得られた混合物から通常の打錠機によつて容易に造られ、保管上も取扱いが容易かつ安全であり、長期間の保存、例えば、厚さ約0.15mmのポリエチレン製フィルムからなる2重袋に内容させ30℃で相対湿度80%である空気中に3ヶ月以上貯置した後も、水中に浸漬すれば迅速崩壊性を示し、崩壊後の破砕粒は水の流動によつて容易に分散移動し、速やかに殺菌性次亜塩素酸が全水中に拡散し実用的性能の低下は全くみられない。本発明の殺菌剤は、使用の際の取扱いに対しても何ら煩わしいことがな

く、極めて安全であり、遊泳用プール水、浄化槽水、その他一般に養魚用水等の殺菌用に極めて有用なるものである。

以下、本発明の実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

実施例1

二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物粉末40g、同無水物粉末95.7g、ステアリン酸のナトリウム塩粉末3gを密閉下ブレンダーを用いて混合した後、ここに得られた混合粉末を打錠機にかけて、打錠圧300gで打錠し、1箇の重量が30gであり径35mm、高さ19.4mmの円筒形錠剤を得た。別途、2Lのビーカーに常温水を1.8L注入し静置した後、網目の大きさが縦・横それぞれ10mmである金網上に上記錠剤を載置し、静かにビーカー中の水の中へ浸漬し、錠剤の上面が水面下5cmとなる位置で静止させ、そのまま放置し、浸漬してから錠剤

の全量が崩壊して網目から落下するまでに要した崩壊時間を測定したところ、上記錠剤について5箇の平均値として40秒であつた。ビーカー底面に沈下した破砕粒は、ビーカーを揺り動かし内容水の流動によつて容易にビーカーの全底面に広がった。

比較例1

実施例1に用いたものと同じ二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の1水和物粉末99.7gとステアリン酸のナトリウム塩粉末3gとから実施例1と同様にして錠剤を造り、更に水中崩壊テストを行なつたところ、錠剤の全量が網目を通して落下するまでに要した崩壊時間は2時間であつた。また、別に、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の2水和物粉末99.7gとステアリン酸のナトリウム塩粉末3gとを混合し、上記同様にして錠剤化し、得られた錠剤について上記同様に水中崩壊テストを行なつたところ崩壊せずに、約8時間を要

して溶解した。

実施例 2

実施例 1 に用いたものと同じ二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の 1 水和物粉末、同無水物粉末及びステアリン酸のナトリウム塩粉末から、その混合組成比率を第 1 表に示す如く変化させた以外は実施例 1 と同様にして錠剤を造り、崩壊テストを行なった。その結果は第 1 表に示す通り、錠剤中の二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物の含有率が小さくなると崩壊時間が長くなり、数分以内の崩壊時間を示す錠剤を得るには、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を約 30% 以上含有させる必要があることが判る。

第 1 表

| 項 目* | 実 験 値 | | |
|--------------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 組成 | | | |
| DCO-Na 無水物 | 7.23 | 5.35 | 2.85 |
| DCO-Na 1 水和物 | 2.64 | 4.61 | 7.12 |
| ステアリン酸ナトリウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 崩壊時間 (秒) | 50 | 120 | 310 |

(註) *DCO-Na は二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩を供した。

比較例 2

実施例 2 に用いたものと同じ三塩素化イソシアヌール酸粉末 9.95g とステアリン酸ナトリウムの粉末 5g を用い、実施例 2 と同様にして打錠し、崩壊テストを行なったところ、この錠剤は 7 日後も崩壊しないままであった。

実施例 4

実施例 1 及び 2 に用いたものと同じ三塩素化イソシアヌール酸粉末、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の 1 水和物粉末、同無水物粉末及びステアリン酸ナトリウム粉末を用い、実施例 1 と同様にして打錠し、崩壊テストを行なった。結果を一括第 3 表に示す。

第 3 表

| 項 目 | 実 験 値 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 組成 | | | | | | | | | | | | |
| DCO-Na 無水物 | 5 | 25 | 125 | 10 | 5 | 25 | 20 | 10 | 5 | 50 | 40 | 20 |
| 同 1 水和物 | 5 | 75 | 875 | 10 | 15 | 175 | 20 | 30 | 35 | 20 | 40 | 60 |
| TOOA | 597 | 597 | 597 | 787 | 787 | 787 | 597 | 597 | 597 | 187 | 187 | 187 |
| ステアリン酸ナトリウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 崩壊時間 (秒) | 150 | 900 | 2700 | 90 | 290 | 1600 | 70 | 70 | 600 | 80 | 180 | 1300 |

実施例 3

実施例 1 に用いたものと同じ二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物粉末、ステアリン酸のナトリウム塩粉末及び三塩素化イソシアヌール酸の粉末を用い、その組成比率を変えた以外は実施例 1 と同様にして錠剤を造り、崩壊時間を測定した。組成比率及び崩壊時間を第 2 表に示す。同表に示す通り迅速崩壊性の錠剤は約 1% 以上の二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含む必要がある。また、この無水物は約 15% 以上もの多量に含ませても、崩壊時間に対してはその割に効果を發揮しない。

第 2 表

| 項 目* | 実 験 値 | | | |
|-------------|-------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組成 | | | | |
| DCO-Na 無水物 | 0.7 | 8.7 | 17.4 | 46.0 |
| TOOA | 99.8 | 99.8 | 82.1 | 53.5 |
| ステアリン酸ナトリウム | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 崩壊時間 (秒) | 420 | 120 | 90 | 60 |

(註) TOOA は三塩素化イソシアヌール酸を供した。

比較例 3

実施例 1 及び 2 に用いたものと同じ三塩素化イソシアヌール酸粉末、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の 1 水和物粉末、同 2 水和物粉末及びステアリン酸ナトリウム粉末を用い、二塩素化イソシアヌール酸のナトリウム塩の無水物を含まないで、実施例 1 と同様にして第 4 表に示す組成の錠剤を造り、崩壊テストを行なった。いずれも崩壊せずに溶解するのみであった。結果は第 4 表に溶解時間を示す。

第 4 表

| 項 目 | 実 験 値 | | |
|--------------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 組成 | | | |
| DCO-Na 1 水和物 | 50 | — | 25 |
| 同 2 水和物 | — | 50 | 25 |
| TOOA | 49.7 | 49.7 | 49.7 |
| ステアリン酸ナトリウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 溶解時間 (時間) | 20 | 50 | 30 |